

# 高濃度砒素が溶出するシールド汚泥の不溶化処理方法

## Dispersion Prevention Processing Method of Shield Sludge with a High Concentration of Eluting Arsenic

瀬戸山 誠<sup>※1</sup> 関塚 真也<sup>※2</sup> 成田 俊夫<sup>※3</sup> 伊藤 良治<sup>※4</sup>  
Makoto Setoyama Shinya Sekizuka Toshio Narita Yoshiharu Itoh

### 【要旨】

流域下水道整備工事（愛宕山工区）は、下水処理場からの汚水を排水する下水道幹線工事である。シールド工事は泥水シールドを採用しており、二次処理で生じる脱水ケーキに自然由来の砒素が埋立基準を超過する高濃度で溶出することが判明しており、周辺への汚染拡散防止の観点から工事による砒素の拡散防止を検討した。ここでは、高濃度砒素が溶出する汚泥の不溶化処理について報告する。

【キーワード】 シールド 砒素 不溶化 埋立基準

## 1. はじめに

流域下水道整備工事（愛宕山工区）は、処理場より発生する汚水を排除するため、阿武隈右岸幹線のうち、福島市愛宕山地区から伊達市箱崎地区までの下水道幹線管渠を築造するものである。

本工事の設計において実施された地質調査業務<sup>1)</sup>（以下、事前調査という）で、工事区間における自然由来の砒素および鉛の特定有害物質による土壌環境基準を超過する土壌汚染が確認され、砒素は汚泥を二次処理した脱水ケーキで「金属等を含む産業廃棄物に係る判定基準」（以下、埋立基準という）を超過することが指摘されていた。

本工事の掘削土には高濃度の砒素が含まれるため、埋立基準を超過する脱水ケーキが周辺に拡散しない工法として汚泥を泥水処理中に不溶化することとした。本報では採用した高濃度砒素が溶出するシールド汚泥の不溶化処理方法について報告する。

## 2. 工事概要

工事名称：流域下水道整備工事（愛宕山工区）

発注者：福島県

施工者：飛鳥・菅野・壁巢特定建設工事共同企業体

工事場所：福島県福島市瀬上町字愛宕山、伊達市箱崎宇山ノ下

工期：H18年10月～21年2月

### シールド工事概要

一次覆工延長：1809.9m

工法：泥水シールド工法 シールド機外径 2470mm

セグメント：鋼製 二次覆工：仕上げ内径 1650mm

### 2.1 地質概要

掘進箇所はおぼれ谷となっており、花崗岩の谷部にシルト・砂混じりシルト、凝灰角礫岩が堆積している地層である（図-1参照）。

明治以前に金鉱採掘の記録があり、金鉱脈は鉛、砒素が混在していることが知られている<sup>1)</sup>。

### 2.2 砒素・鉛が基準超過する地層および粒度

事前調査により花崗岩、たい積部分の粘土、凝灰角礫岩の地層で砒素、鉛が確認された。

図-1に示す9点のボーリングのうち6点で環境基準を超過することが確認された。

表-1に示すとおり、最大濃度は、鉛 0.046mg/L、砒素 0.035 mg/L（環境庁告示 46 号試験）

ボーリング結果と地質から汚染区画は図-1に示すよう工事総延長 1818m のうち 869m である。

表-2に示すとおり、粒度別土壌溶出量試験結果（環境告示 46 号に準じた試験）によって、花崗岩、凝灰角礫岩、シルト・砂混じりシルトの粒径 0.45～75 μm で鉛が最大 0.059mg/L、砒素は 0.78mg/L と埋立基準を超過する高濃度の鉛・砒素の溶出量が確認された。

1. 中日本土木支社 名古屋土木事業部 名鉄太田川作業所

2. 西日本土木支社 中四国土木事業部 東広島シールド作業所

3. 東日本土木支社 東北土木事業部 大笹生作業所

4. 建築事業本部 建築事業統括部 営業支援 G

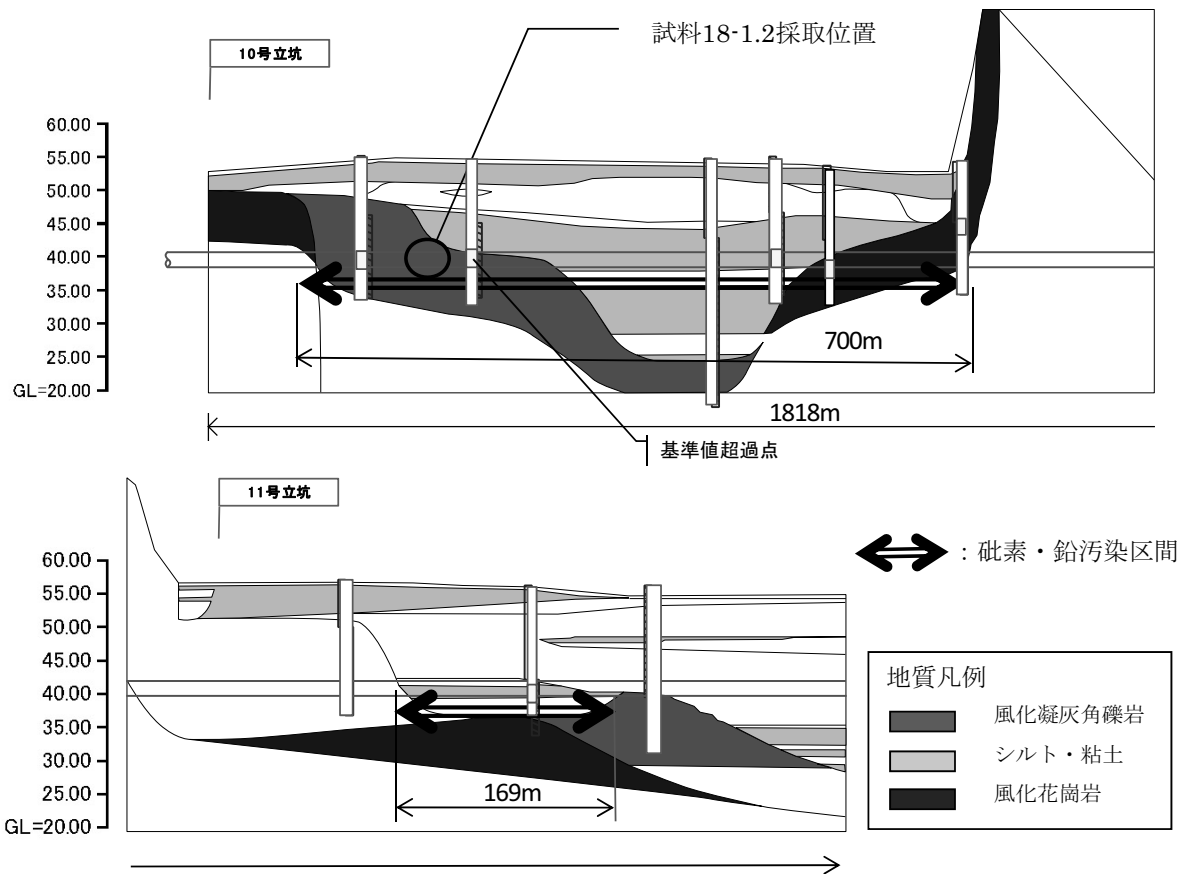


図-1 地質断面図

表-1 事前調査による砒素・鉛汚染濃度

特定有害物質 種別 および項目	溶出量 (mg/L)	含有量 (mg/kg)	地下水(mg/L)		
			フィルターろ過		
			なし	あり	
鉛	超過試料/ 分析数	2/51	0/51	11/11	0/23
	最大値	0.046	87	0.31	0.01
	範囲	0.029~ 0.046	<5 ~87	0.01~ 0.31	<0.005 ~0.01
	指定基準 ※1	0.01	150	0.01	
	埋立基準	0.3			
砒素	超過試料/ 分析数	7/51	0/51	11/11	1/23
	最大値	0.035	15	0.13	0.033
	範囲	0.012~ 0.035	<0.6~ 15	0.014 ~0.13	<0.005 ~0.033
	指定基準 ※1	0.01	150	0.01	
	埋立基準	0.3			

※1 溶出量：環境基準，  
含有量：土壤汚染対策法施行規則別表第3

表-2 事前調査による粒度別溶出量調査

地層名	地点名称	鉛		砒素	
		溶出 (mg/L)	含有 (mg/kg)	溶出 (mg/L)	含有 (mg/kg)
Rtb 風化 凝灰 角礫 岩	Rtb 原試料	0.046	12	0.021	<5
	1 9.50~ 2.00mm	<0.005	<5	<0.001	<5
	2 2.00~ 0.85mm	<0.005	<5	<0.001	<5
	3 0.85~ 0.25mm	<0.005	<5	<0.001	<5
	4 0.25~ 0.075mm	<0.005	<5	<0.001	<5
	5 75~ 0.45μm	0.059		0.78	
	6 <0.45μm	<0.005	<5	<0.001	<5
Gr 風化 花崗 岩	Gr 原試料	0.029	35	0.012	<5
	1 9.50~ 2.00mm	<0.005	<5	<0.001	<5
	2 2.00~ 0.85mm	<0.005	<5	<0.001	<5
	3 0.85~ 0.25mm	<0.005	7	<0.001	<5
	4 0.25~ 0.075mm	<0.005	14	<0.001	<5
	5 75~ 0.45μm	0.026		0.049	
	6 <0.45μm	<0.005	<5	<0.001	<5
Ds シルト	Ds 原試料	<0.005	87	0.016	15
	1 9.50~ 2.00mm	<0.005	<5	0.008	<5
	2 2.00~ 0.85mm	<0.005	<5	0.003	<5
	3 0.85~ 0.25mm	<0.005	<5	0.003	<5
	4 0.25~ 0.075mm	<0.005	6	0.004	<5
	5 75~ 0.45μm	0.034		0.030	
	6 <0.45μm	<0.005	25	<0.001	<5
指定基準		0.01	150	0.01	150
埋立基準		0.3		0.3	

### 2.3 処理対象概要

砒素・鉛汚泥量の設計値は、以下の通りである。

砒素・鉛汚泥量（設計値）：

一次処理土	2,084.1 m <sup>3</sup>
脱水ケーキ（二次処理土）	2,561.1 m <sup>3</sup>

## 3. 汚染汚泥処理工事

### 3.1 目的

脱水ケーキは環境基準の70倍を超過する砒素溶出が予想され、受入れ可能な特別管理中間処理施設まで100km超の運搬距離があり、敷地内・運搬経路での埋立基準を超過する汚染拡散を防ぐこととした。

### 3.2 不溶化方法と不溶化材の選択

一次処理後の泥水中砒素をプラント内で不溶化し、周辺への汚染拡散防止を図ることとした。不溶化材料として、濁水処理に用いている塩化第二鉄、硫酸第二鉄、キレート剤が考えられたが、臭気の発生、コストについて優位な塩化第二鉄を選択した。

### 3.3 処理概要

#### (1) 処理方法

処理方法のフローを図-2に、現場の機材配置状況を写真-1に示す。

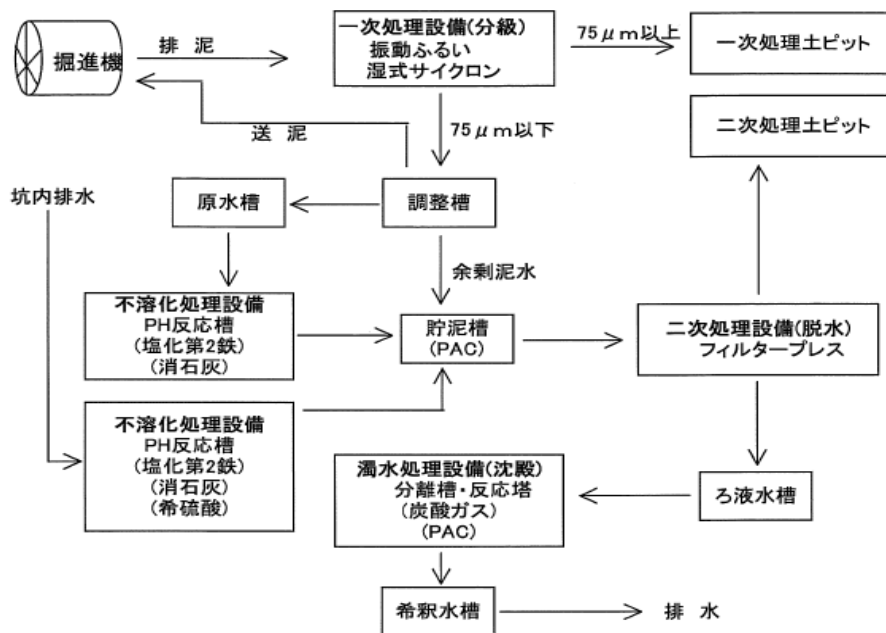


図-2 泥水処理フロー

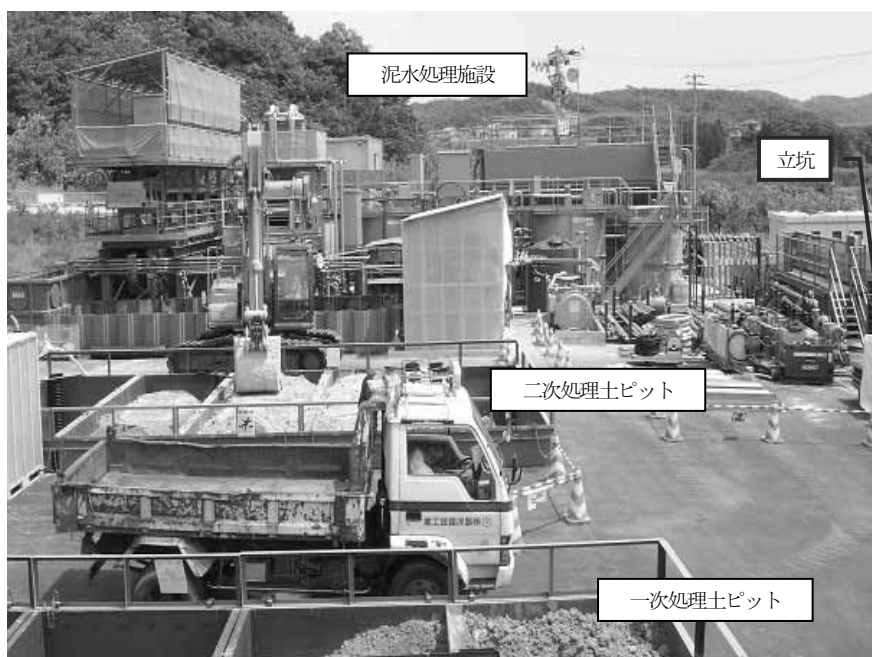


写真-1 現場の機材配置状況

(2) 薬剤添加量の決定

工事開始前に砒素・鉛汚染区画からボーリングによって採取された試料を用いてトリータビリティ試験 (3.4) を行い、配合を定めた。工事開始後、風化凝灰角礫岩の汚染区画と砂礫で不溶化確認試験を行った。

3.4 トリータビリティ試験

脱水ケーキの砒素・鉛含有量 (環境省告示 19 号による含有量) から塩化第二鉄で不溶性の化合物を生成できる添加量を求めた。濁水処理で用いる不溶化剤の添加量が理論値の 10 倍を通常用いていることから 10 倍量を基本として 20 倍, 40 倍量を添加し、適正な配合を求めるための不溶化試験を行った。

(1) 試験概要

1) 供試体

シールド掘進部の事前調査において砒素・鉛の溶出量が最大濃度を示した風化凝灰角礫岩の 18-1 地点及び 18-2 地点 (図-1 参照) の砒素汚染地層でサンプル (約 2kg) を採取した。

事前調査と同様に磨砕機により作成した泥水をふるいにかかけ、75µm 以上 (粒度分析結果: 75µm 残留率 試料 18-1 : 5.4%, 試料 18-2 : 7.4%) を一次処理土とした。

篩った後の泥水を、二次処理装置 (フィルタープレス) の代替として用いた 5µm のフィルターの API 脱水試験機で濾過し、供試体 (脱水ケーキ) とした。泥水の pH, 溶出量, 含有量を表-3 に、一次処理土, 脱水ケーキの溶出量, 含有量を表-4 に示す。

表-3 磨砕後の泥水の pH, 溶出量・含有量

試料		18-1	18-2
比重 (100ml ビュメーター)		1.178	1.195
水分 (赤外線水分計)		25.80%	26.50%
pH		6.56	5.96
鉛	溶出量 mg/l	0.012	0.008
	含有量 mg/kg	20	20
砒素	溶出量 mg/l	0.02	0.016
	含有量 mg/kg	40	31

表-4 試料の砒素・鉛溶出量

	ボーリング位置	鉛		砒素	
		溶出 (mg/L)	含有 (mg/kg)	溶出 (mg/L)	含有 (mg/kg)
一次処理土	18-1	0.006	<10	0.001	11
	18-2	0.027	<10	0.004	<10
脱水ケーキ	18-1	0.020	40	0.012	20
	18-2	0.016	31	0.008	20

2) 使用機材

使用機材は、以下の通りである。

API 脱水試験機, 5µm フィルター, pH 計, ピクノメータ, 水分計攪拌機

3) 使用薬剤

使用薬剤は、以下の通りである。

- ・不溶化剤: 塩化第二鉄 (濃度 37%, 比重 1.42)
- ・中和剤: 石灰乳 (25%): 塩化第二鉄, PAC により低下する pH を排水基準に適合させ、不溶化反応が活発となる中性域に泥水を調整する。
- ・沈降剤: PAC (ポリ塩化アルミニウム): 塩化第二鉄も微粒子沈降効果があるが凝集効果が高い PAC を脱水助剤として添加する。

薬剤の添加量を表-5 に示す。

表-5 薬剤添加量一覧

番号 試料	塩鉄添加倍率	塩化第二鉄溶液添加量 µl/l (mg/l)	石灰乳 ml/l		PAC ml/l
			塩鉄後	PAC後	
18-1	10	501.4 (711.9)	1.7	5	6.33
	20	1002.7 (1423.8)	3.3	5	
	40	2005.4 (2847.6)	4.2	5	
18-2	10	404.9 (574.9)	2.5	5	6.6
	20	809.8 (1149.8)	3.3	5	
	40	1619.4 (2299.5)	4.2	5	

■塩化第二鉄の添加量試量の理論値

(泥水 1 リットルに対する塩化第二鉄溶液) 添加量 X mg/l を求める計算式)

土壌 (75µm以下) の砒素含有量: Y mg/kg

試料泥水性状比重: γ (ビュメーター実測値)

濃度: a % (赤外線水分計実測値)

試料泥水中の砒素含有量:

$$As = \gamma \times a / 100 \times Y \text{ mg/l}$$

砒鉄モル比を 1 : Z とすると塩化第二鉄の添加量 X は

$$X(\text{mg/l}) = As \div 75 \times 56 \times Z \div 162.5 \div 56 \div 0.37$$

(砒素の分子量: 75, 鉄の分子量: 56, 塩化第二鉄の分子量: 162.5)

$$X(\mu\text{l/l}) = X \div 1.42$$

(2) 試験結果

試験結果を表-6 に示す。

脱水ケーキの砒素含有量は、定量下限値 (公定法で正確に定量できる最低濃度) 未満であったため、砒素含有量を定量下限値として配合を決定した。各試料の溶出量は不溶化剤配合 40 倍で定量下限値未満となった。

脱水ケーキの鉛溶出量は環境基準の 2 倍程度あったが、不溶化剤配合 10 倍で定量下限値未満となった。

5µm フィルター後の濾水は鉛・砒素が地下水環境基準

の1~2倍程度の溶出量が検出されたものもあるが、配合と溶出量の相関がなく、原因は追究できなかった。

配合は暫定的に40倍量の配合を採用することとした。実工事での掘進中に排出される泥水を不溶化確認試験することで不溶化剤の配合の評価をすることとした。

表-6 濾水と脱水ケーキの溶出量、含有量

試料番号	塩鉄添加倍率	濾水 mg/L		脱水ケーキ			
		鉛	砒素	鉛		砒素	
				溶出 mg/L	含有 mg/kg	溶出 mg/L	含有 mg/kg
18-1	10	<0.01	<0.01	<0.01	11	0.01	<10
	20	<0.01	<0.01	<0.01	13	0.01	<10
	40	0.01	<0.01	<0.01	11	<0.01	<10
18-2	10	0.02	<0.01	<0.01	<10	<0.01	<10
	20	<0.01	<0.01	<0.01	<10	<0.01	<10
	40	0.02	<0.01	<0.01	<10	<0.01	<10

### 3.5 不溶化確認試験

トリータビリティ試験では、砒素の溶出量が低く、配合の違いによる不溶化の効果を検証できなかったため、初期には40倍量の配合を採用した。

また、実工事では不溶化を行い、貯泥槽に排出された脱水ケーキの溶出量を毎日確認することとした(5.6 搬出汚泥の溶出量管理)。

実工事の汚染区間で発生する泥水(風化凝灰角礫岩地層部分、砂・礫地層部分)を用いて不溶化確認試験を行い不溶化効果の確認を行った。

ここでは、PACにも不溶化の効果があることからPACのみの不溶化効果とPACと塩化第二鉄併用による効果についても確認した。

試験方法は、トリータビリティ試験と同様の試験方法を採用した。

ただし、pH中和剤については、実施工では石灰乳を常時攪拌することが管理上困難なため、水酸化ナトリウムを用いた。実工事に合わせて不溶化確認試験でも水酸化ナトリウムを用いて試験を実施した。

試料は、泥水処理プラントの一次処理直後の不溶化する前の泥水から採取した。

試料は、API脱水試験機に5μmフィルターを用いてろ過し、脱水ケーキとした。

#### (1) 試験概要

##### 1) 試料性状

試料の比重、濃度、pHを表-7に示す。

表-7 泥水の比重、濃度、pH

比重 (100mlピクノメータ)	水分 (赤外線水分計)	pH
1.185	26.5%	7.18

#### 2) 使用機材

使用機材は、以下の通りである。

API脱水試験機、5μmフィルター、pH計、ピクノメータ、水分計攪拌機

#### 3) 使用薬剤

使用薬剤は、以下の通りである。

不溶化剤：塩化第二鉄(濃度37% 比重1.42)

中和剤：水酸化ナトリウム(濃度25% 比重1.27)

沈降剤：PAC(薬剤添加量は表-8に示す。)

表-8 薬剤添加量一覧

種別		無添加	PAC	P+F
塩化第二鉄溶液添加量 μl (mg/l)		0(0)	0(0)	4000 (5680)
NaOH ml/l	塩鉄後	0	0	1.5
	PAC後	0	1.5	1.5
PAC	ml/l	0	6.54	6.54
備考		無添加	PACのみ添加	PACと塩鉄添加

#### (2) 試験結果

試験結果を表-9に示す。

泥水を不溶化せず脱水した脱水ケーキ(試料1-1, 2-1)は、溶出量が鉛0.12mg/L, 0.34 mg/L, 砒素0.17mg/L, 0.22 mg/Lであった。

工事で採用した砒素含有量の40倍量の塩化第二鉄とPACを併用した試料(1-3, 2-3)では鉛、砒素とも定量下限値(0.01mg/L)未満となった。

PACのみ添加した試料(1-2, 2-2)でも不溶化しない試料の1/10~1/30程度の溶出量に低減することができた。

表-9 脱水ケーキ溶出量

試料番号	種別	脱水ケーキ溶出量		地質
		鉛	砒素	
1-1	無添加	0.12	0.17	風化凝灰角礫岩
1-2	PAC	0.01	0.02	
1-3	P+F	<0.01	<0.01	
2-1	無添加	0.34	0.22	砂・礫
2-2	PAC	0.01	<0.01	
2-3	P+F	<0.01	<0.01	

また、風化凝灰角礫岩と砂・礫の地質の違いに関わらず同様の不溶化効果が得られた。

## 4. 工事における泥水不溶化管理方法

### 4.1 品質確認方法

不溶化した脱水ケーキが埋立基準を満足することを確認して搬出するため、日常管理として、砒素・鉛の溶出量分析を行った。分析方法は事前調査との整合を取るため環境庁告示46号試験とした。

溶出量の管理方法は、分析時間がかかるがデータに信頼性がある公定法で確認し出荷することとした。

#### 4.2 施工時の砒素・鉛溶出量管理分析フロー

施工時の砒素・鉛溶出量管理分析フローを図-3に示す。

計量証明機関に専用ラインを設け、4日間サイクルによる分析を行った。

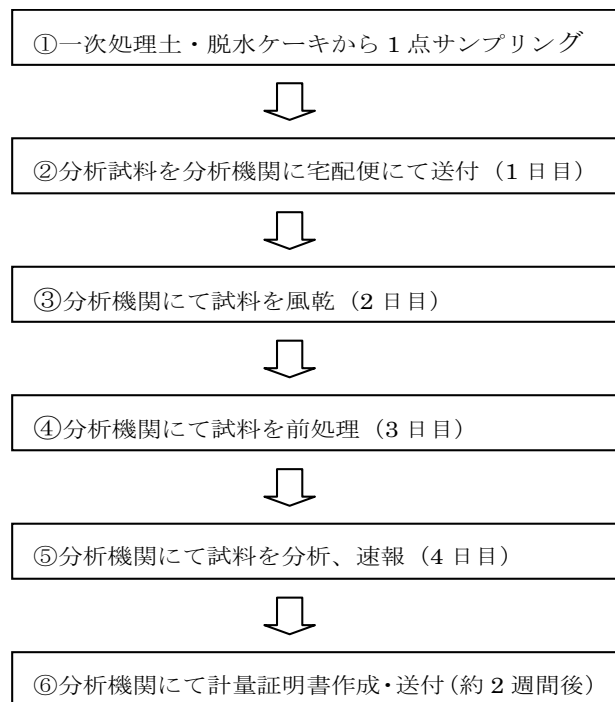


図-3 施工時の砒素・鉛溶出量管理分析フロー

#### 4.3 公定法分析の改善点

1日1検体の分析を確実に実施するため、分析機関に専用ラインを設けて、試料送付→風乾→分析→速報→計量証明書を最短時間で処理できる体制とした。

通常、分析機関に試料が到着してから風乾し、分析するまでの期間に待ち時間が生じるが、毎日特定の時間帯に分析ができるようにした。

### 5. 施工方法

#### 5.1 漏洩による汚染拡大防止

泥水処理設備からの未処理の汚泥や余剰水が敷地内にこぼれることで敷地内が汚染しないように処理設備はコンクリート床版上に設置し、搬出車両の走行部分もアスファルト舗装とした。

#### 5.2 作業者の安全確保

入場者教育において、発生する汚泥が砒素・鉛の溶出が認められるため、泥水の扱いに十分注意することと作業において適正な保護具の着用を義務付けた。

#### 5.3 薬剤添加量管理

添加量管理は泥水処理システムに添加剤の管理システムを組み込んで行った。

脱水ケーキは貯泥槽を4槽用意して1日1槽に貯泥しローテーションすることで、分析結果と貯泥槽の脱水ケーキが照合できるようにした。

また、脱水ケーキの砒素・鉛溶出量を貯泥槽ごとに毎日管理したことで添加量が適切であったかどうかを判定可能とした。

#### 5.4 出荷管理

出荷は貯泥槽ごとに行い、溶出量の結果によって埋立基準(金属等を含む廃棄物の管理基準)以下の脱水ケーキは管理型処分場に搬入し、万が一埋立基準を超過する脱水ケーキが発生した場合には特別管理廃棄物中間処理施設に搬入することとした。

#### 5.5 廃棄物処理の管理

廃棄物の処理及び清掃に関する法律に基づき、産業廃棄物管理票(マニフェスト)を用いて管理した。

#### 5.6 搬出汚泥の溶出量管理

##### (1) 脱水ケーキ

図-4に示すように不溶化後の脱水ケーキは、砒素・鉛とも7割程度が定量下限値未満(0.01mg/L未満)となった(図-4では定量下限値未満は0mg/Lとして示した)。

ただし、砒素はシルト・粘土でやや高い溶出量を示し、鉛は凝灰角礫岩、シルト・粘土、風化花崗岩で比較的高い溶出量の値が見られた。

##### (2) 一次処理土

図-5に示すとおり、一次処理土は不溶化処理していないが、大半が定量下限値未満となった。但し51検体中砒素は24検体、鉛は9検体が土壤環境基準(0.01mg/L)を超過した。

砒素は凝灰角礫岩、シルト・粘土で、鉛はシルト・粘土で溶出量がやや高い傾向が見られた。

### 6. まとめ

#### 6.1 対策方法

高濃度の砒素が溶出するシールド汚泥の汚染拡散防止のため、濁水処理で用いられる塩化第二鉄を泥水に添加し、脱水ケーキを不溶化する方法を採用した。

泥水を不溶化することで場内の汚染拡散及び作業者の健康リスクを低減し、汚泥の処理コスト及び処理の炭酸ガス排出量を低減できた。

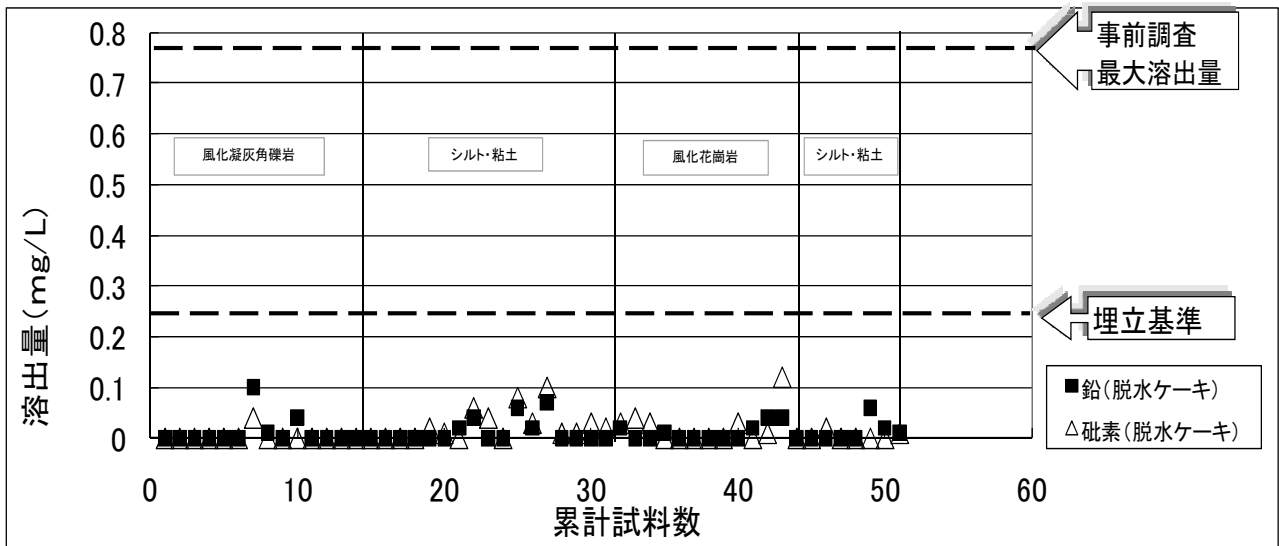


図-4 脱水ケーキ（不溶化済み）の出荷時溶出量

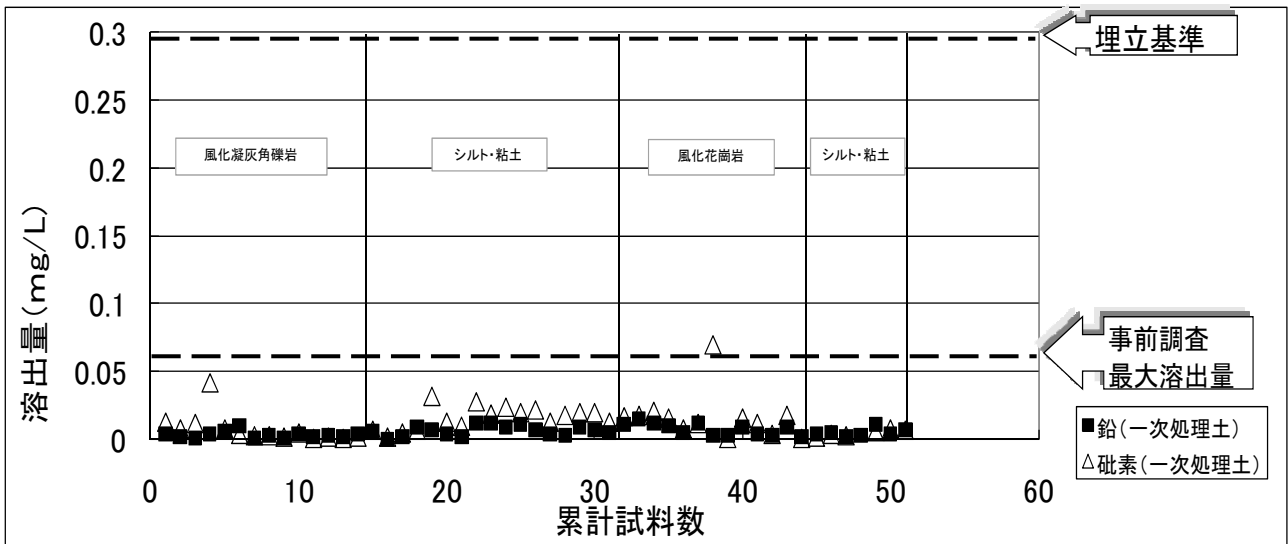


図-5 一次処理土の出荷時溶出量

## 6.2 不溶化処理の結果

不溶化剤の管理は、施工前の配合量決定をトリータビリティ試験によって行い、掘進後の実泥水を用いて不溶化確認試験を実施することで不溶化効果を確認した結果、当初予定の配合で定量下限値以下に不溶化することが確認された。

施工中に毎日行われた砒素・鉛の溶出量管理分析では、7割が土壤環境基準を満足し、当初の目的どおり埋立基準を超過するものはなく、高濃度の廃棄物の拡散防止ができた。

また、日常管理では、当初、分析試料が1日で風乾できず、計量証明書が発行できないことが懸念されたが、脱水ケーキの含水率が低いことにより標準的な風乾養生ですべての試料について計画どおり環境庁告示 46号試験に基づく分析ができた。

## 6.3 一次処理土

実工事において不溶化処理を行っていない一次処理土は、砒素、鉛の溶出量はとも埋立基準 (0.03mg/l) を超過することはなかったが、砒素では5割程度、鉛では2割程度の残土が、土壤環境基準を超過したため、管理型処分場に処分した。

## 7. 今後の課題

1) トリータビリティ試験では汚染区間から採取した試料で模擬汚泥を作成し、薬剤添加量を求める試験を試みたが、砒素の溶出量が小さく添加量を定めることができず、溶出量が定量下限以下になる添加量とした。

模擬汚泥が実工事で発生する汚泥を再現できる方法を開発することで薬剤添加量を適切な把握に決定できることが期待される。

2) 自然的原因の有害物質は土壤環境基準の10倍以下の濃度範囲で分布していることが多いが、事前調査で示さ

れていた通り土壌粒径によって溶出量が高濃度となることが分かった。

また、実工事においては掘削速度、土質により有害物質の溶出量に影響を与える汚泥の粒度分布が変化すると考えられる。

したがって、計画時に模擬汚泥を用いた分析では実工事の条件を全て再現することは困難と考えられることから、今後、事例を重ねていくことで環境基準を超過する一次処理土の発生量を統計的に推定することが可能となると考える。

**謝辞**：本工事における不溶化実験，不溶化工事に関して株式会社 三央 リーダー 西嶋祐一氏に多大な協力をいただきました。ここに記して感謝申し上げます。

#### 【参考文献】

- 1) 福島県北流域下水道事務所，川崎地質：第03-510-0084号 流域下水道整備工事（地質調査委託）報告書，2004.3.

**Summary** The maintenance construction of the regional sewer system (Atago mountain area) is the construction of the sewer main line which discharges waste water from the sewage plant.

A sludge shield was applied in the shield construction, and it was discovered that a high concentration of naturally occurring arsenic exceeding landfill standards was eluting the dehydrated cakes during secondary treatment. As such, dispersion prevention of arsenic caused by construction was considered from the standpoint of preventing the spread of contamination to the surrounding area. Here we would like to introduce the immobilization processing of sludge with a high concentration of eluting arsenic.

**Key Words** : *Shield tunnel, Arsenic, Encapsulation, Standard of Waste Management*